



特 許 願 (2) 後記号なし

昭和 48 年 9 月 14 日

特許庁長官 斎藤實雄 殿

1. 発 明 の 名 称  
プラスチックフィルム中の帯電防止法
2. 発 明 者  
住 所 (居所) 東京都目黒区さくら町1番地  
氏 名 ヒノシ  
小西六写真工業株式会社内 (他 4 名)  
村 松 敏 夫
3. 特 許 出 願 人  
住 所 東京都中央区日本橋室町3丁目1番地10  
名 称 (127) 小西六写真工業株式会社  
代表取締役 苗 村 龍 芥
4. 代 理 人 (103)  
居 所 東京都中央区日本橋室町3丁目1番地10  
小西六写真工業株式会社内 (電話 03 (270) 5311)  
氏 名 鈴 木 清 司

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 委 任 状
- (3) 願 書 副 本

1 通  
1 通  
1 通



⑬ 日本国特許庁

# 公開特許公報

⑪特開昭 50-54672

⑬公開日 昭50.(1975) 5.14

⑭特願昭 48-103252

⑮出願日 昭48.(1973) 9.14

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

6845 47

6464 47

⑯日本分類

25(5)K111.5

48-D951

⑰Int.Cl<sup>2</sup>

B05D 5/12

B05D 7/02

B05D 7/24

## 明 細 書

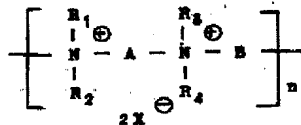
### 発明の名称

プラスチックフィルム中の帯電防止法

### 特許請求の範囲

プラスチックフィルムに下記一般式で示される重合体を被着することを特徴とするプラスチックフィルム中の帯電防止法。

#### 一般式



式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は炭素数 1 乃至 4 の置換あるいは未置換のアルキル基、 $A$  および  $B$  はそれぞれ炭素数 2 乃至 10 の置換あるいは未置換のアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アリーレンアルキレン基、 $-R_5COOR_6-$  基、 $-R_7COOR_8COOR_9-$  基、 $-R_{10}COOR_{11}COOR_{12}-$  基、 $-R_{13}(COR_{14})_n-$  基、 $-R_{15}CONHR_{16}NHCOR_{17}-$  基、 $-R_{18}COONHR_{19}NHCOR_{20}-$  基、あるいは

$-R_{21}NHCOR_{22}NHCOR_{23}-$  基 ( $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、および  $R_{25}$  はアルキレン基、 $R_9$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{19}$ 、および  $R_{22}$  はそれぞれ置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アリーレンアルキレン基から選ばれる連結基、 $n$  は 1 乃至 4 の正の整数) から選ばれる連結基、 $X^-$  はアニオン、 $n$  は 1 乃至 40 の正の整数を表す。

ただし  $A$  がアルキレン基、ヒドロキシルアルキレン基あるいはアリーレンアルキレン基である時に、 $B$  がアルキレン基、ヒドロキシルアルキレン基あるいはアリーレンアルキレン基であることはしない。

### 発明の詳細な説明

本発明はプラスチックフィルム中の帯電防止法に関するものである。

一般にプラスチックフィルムは摩擦や剥離などにより帯電し易く、摩擦の吸引、電撃、引火など各種の障害をもたらす。例えばプラスチックフイ

フィルムを支持体として用いる写真感光材料においては、その製造に際しての種々の工程、すなわち巻き取り、巻き返し、感光層をはじめとする各種の被覆層の塗布、および乾燥時における搬送などの工程に、他の物質との間で摩擦や剝離をうけることによつて帯電を生じ、これが放電する際に感光層を塗布された写真感光材料が感光し、現像後スタチックマークと呼ばれる不規則な静電気による感光むらを生ずる。また、製造した写真感光材料を使用したり、処理したりする際にも、静電気が帯電すると、同様にスタチックマーク故障を生じたり、塵埃などの付着に起因する種々の障害を生ずる。スタチックマークは、感光材料が高感度である程その発生が著しいが、最近の感光材料の高感度化に加えて、高速自動処理化による苛酷な機械的取り扱いを受ける機会が多くなつたことによつてさらに多発の傾向がある。

従来、プラスチックフィルムの帯電を防止するために種々の手段が試みられている。例えば、プラスチックフィルムの表面に種々の化合物を被覆

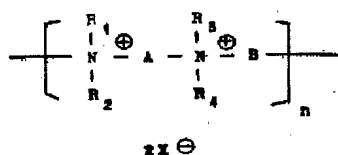
せしめてプラスチックフィルムの表面比抵抗を低減し、帯電性を除去もしくは減少せしめることが行なわれている。しかしながら、これらの化合物の多くは経時により帯電防止効果が低下したり、さらに、写真感光材料の支持体として用いるプラスチックフィルムの場合には、帯電防止効果は一応満足すべきものであつても、写真感光層に好ましからざる影響を与えて写真感光材料の写真特性を劣化せしめるなど、用途に応じた目的を十分に達し得ないのが実情である。

本発明の目的は、プラスチックフィルムを帯電防止するための新しい有効な方法を提供することにある。

本発明のもう一つの目的は、写真感光材料の支持体として用いた場合にも写真感光材料の写真特性に悪影響を与えないプラスチックフィルムの帯電防止法を提供することにある。

上記の目的は、プラスチックフィルムに下記一般式で示される重合体を被覆することによつて達せられる。

## 一般式

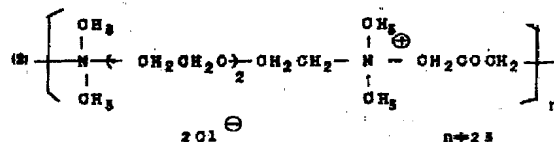
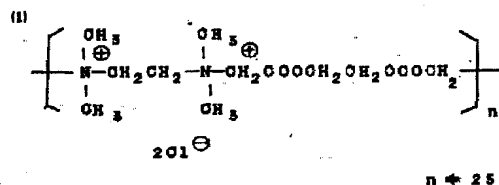


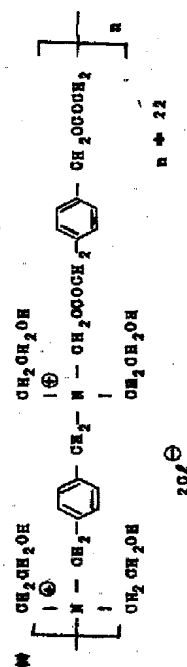
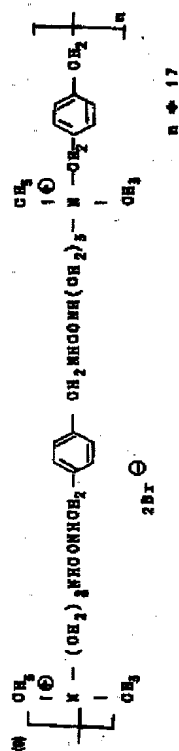
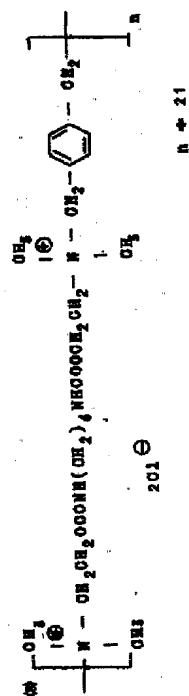
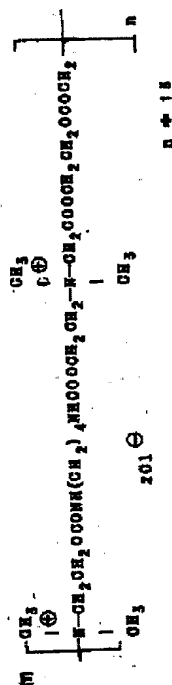
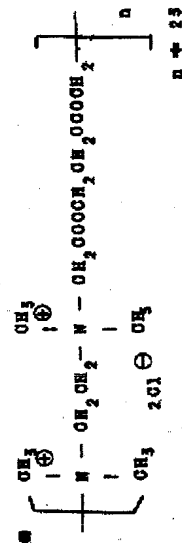
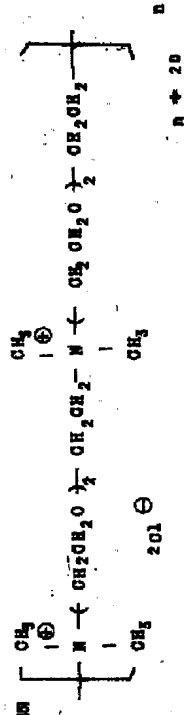
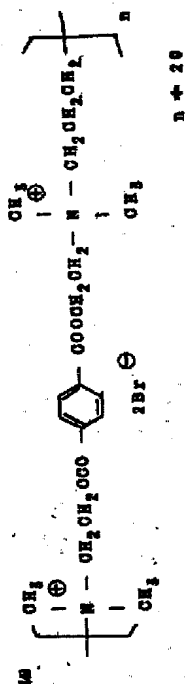
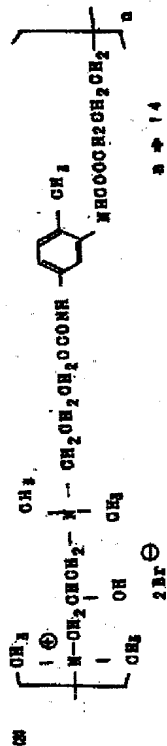
式中  $R_1, R_2, R_3$  および  $R_4$  は炭素数 1 乃至 4 の置換あるいは未置換のアルキル基、 $A$  および  $B$  はそれぞれ炭素数 2 乃至 10 の置換あるいは未置換のアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アリーレンアルキレン基、 $-R_5COOR_6-$  基、 $-R_7COOR_8OOR_9-$  基、 $-R_{10}OOR_{11}COOR_{12}-$  基、 $-R_{13}COOR_{14}-$  基、 $-R_{15}COHNR_{16}NEOOR_{17}-$  基、 $-R_{18}OCONHR_{19}NECOOR_{20}-$  基、あるいは  $-R_{21}NHCOHNR_{22}NHCOHNR_{23}-$  基 ( $R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{17}, R_{18}, R_{20}, R_{21}$  および  $R_{23}$  はアルキレン基、 $R_3, R_{11}, R_{16}, R_{19}$  および  $R_{22}$  はそれぞれ置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アリーレンアルキレン基から

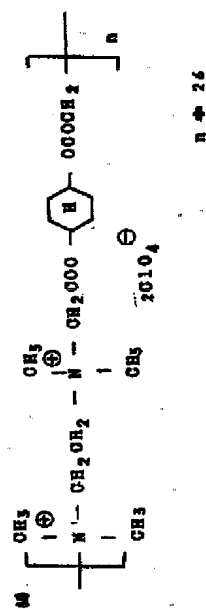
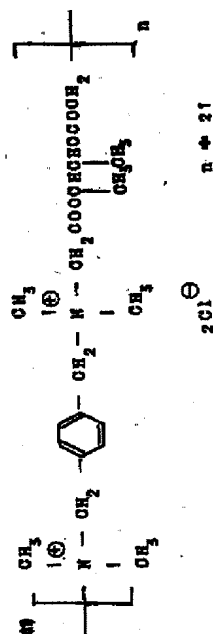
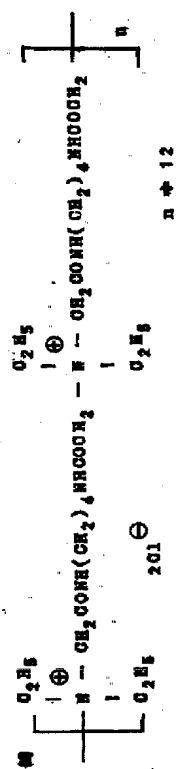
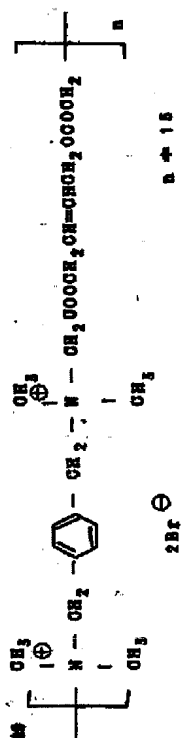
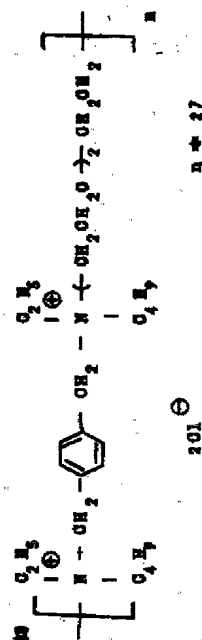
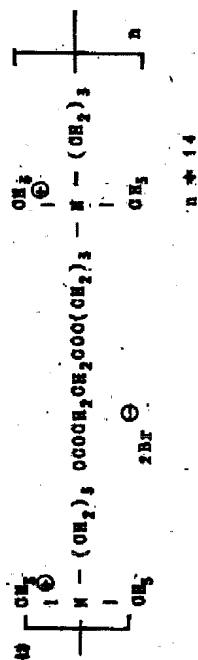
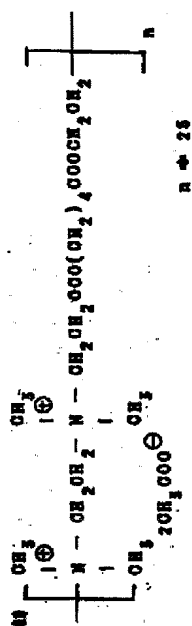
選ばれる連結基、 $n$  は 1 乃至 4 の正の整数) から選ばれる連結基、 $X^{\ominus}$  はアニオン、 $n$  は 10 乃至 50 の正の整数を要す。

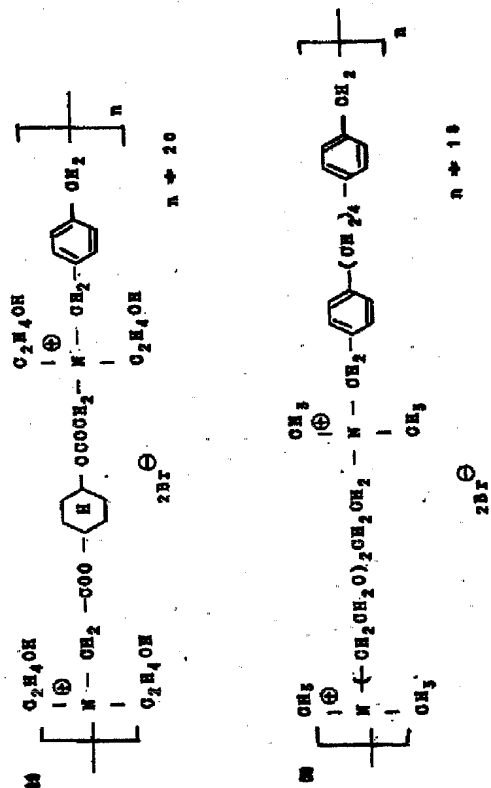
ただし、 $A$  がアルキレン基、ヒドロキシルアルキレン基あるいはアリーレンアルキレン基である時に、 $B$  がアルキレン基、ヒドロキシルアルキレン基あるいはアリーレンアルキレン基であることはない。

次に本発明に係る前記一般式で示される重合体の代表的具体例を列挙する。









得た。

このものの分子量は約 6400 であつた。

元素分析値(例 分子式  $C_{12}H_{24}N_2O_4Cl_2$ )

	C	H	N	Cl
計算値	43.81	7.50	8.46	21.41
分析値	43.20	7.89	8.22	21.15

合成例 2 (例示化合物 5)

ジ(2-クロロエチル)セロソルブ 1.87 g, 1, 2-ビス(2-N, N-ジメチルアミノエチン)エタン 2.04 g を 700 ml のメタノールに溶解し、60℃で 20 時間反応せしめた後減圧下にて濃縮し 500 ml のアセトン中へあけ沈澱物を得た。分離後アセトンで洗浄し減圧下にて乾燥して 572 g の目的物を得た。

このものの分子量は約 8000 であつた。

元素分析値(例 分子式  $C_{16}H_{36}N_2O_4Cl_2$ )

	C	H	N	Cl
計算値	48.10	9.27	7.16	18.12
分析値	48.97	9.54	7.02	17.99

合成例 3 (例示化合物 6)

この種のアイオネン型ポリカチオンは 2 個のヘラノイドと 2 個のオミ級アミンをメタノール, N, N-ジメチルホルムアミド、ニトロメタンなどの溶媒に溶解して、反応させオミ級アンモニウム塩を生成せしめる、いわゆるメンシユトキン反応として知られる方法の繰返しで容易に合成することができる。

次にその代表的重合体の具体的合成例を示す。

合成例 1 (例示化合物 1)

エチレングリコール 4.2 g, セロソルブ 1.89 g, ベンゼン 500 ml および硫酸 1 g を逐次し、生成する水を反応系外に除き 20 時間反応せしめた後、炭酸ソーダで中和し水で洗浄してから溶媒を減圧下に除く。得られた透明液を 500 ml の N, N-ジメチルホルムアミド中に移し、1-1.4 g の N, N, N, N-テトラメチル-1, 2-エタンジアミンとともに溶解し 60℃で 20 時間反応せしめた後減圧下に濃縮し、500 ml のエーテル中へあけ沈澱物を得た。これを分離してアセトンで洗浄後、減圧下にて乾燥し 2.88 g の目的物を得た。

ヘキサメチレンジイソシアネート 1.68 g と 2-ジメチルアミノエタノール 1.78 g とを十分脱水したトルエン 600 ml 中に溶解し、塩化カルシウム管で水分を絶つた系内で 100℃8 時間反応せしめた後、減圧下にて溶媒を除き N, N-ジメチルホルムアミド 500 ml 中へあけた。次にこれに 1.75 g のパラキシリレンクロライドを加え溶解して 70℃にて 20 時間反応せしめた後減圧下に濃縮し 500 ml のエーテル中へあけ沈澱物を得た。分離後アセトンで洗浄し、減圧下にて乾燥し 4.20 g の目的物を得た。

このものの分子量は約 13000 であつた。

元素分析値(例 分子式  $C_{24}H_{42}N_4O_4Cl_2$ )

	C	H	N	Cl
計算値	58.27	8.12	10.74	18.60
分析値	58.98	8.44	10.45	18.51

合成例 4 (例示化合物 12)

N, N-ジメチルピペラジン 1.14 g, パラキシリレンクロライド 1.78 g を 700 ml の N, N-ジメチルホルムアミドに溶解し 60℃で 20 時間

反応せしめた後、減圧下にて蒸留し590mmのアセトン中にあげ沈降物を得た。

分離後アセトンで洗浄し、減圧下に乾燥して278gの目的物を得た。

このものの分子量は約9000であつた。

元素分析値 分子式  $C_{14}H_{22}N_2O_{12}$

	C	H	N	O
計算値	58.13	2.67	3.69	24.52
分析値	57.88	2.95	3.48	24.24

本発明において、前記一般式で示される重合体をプラスチックフィルムに被着せしめるには、これらの重合体を単独でもしくは2種以上を混合して適当な溶媒、例えば水、有機溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して0.01~10重量部の溶液を調製し、この溶液をプラスチックフィルムの表面に被着するのが最も簡便である。

被着する手段としては、例えば、塗布、噴霧、浸漬などあらゆる手段が適用できる。重合体の被着量は、プラスチックの種類や用途によつて異なり特に制限はないが、一般にプラスチックフィルム

料、ラミネート紙などを包含するものである。

例えば写真感光材料の支持体として用いるプラスチックフィルムは、その表面に感光層を被着するために下引層を設けることが一般に行なわれているが、本発明に係る重合体を下引層の表面に被着せしめることにより目的とするプラスチックフィルムの帯電を十分に防止することができる。このような下引層としては、例えばプラスチック基材の鹼化物の層、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合物の層などが代表的である。また、写真感光材料においては、プラスチックフィルムの表面に感光層、保護層、パッキング層などが設けられており、これらの層を有するプラスチックフィルムの最外層に、本発明に係る重合体を被着せしめることもできる。パッキング層としては、例えばポリビニルアセタール類の層、塩化ビニリデンを含む共重合物の層、セルロースエステル類の層、またはこれらの混合物からなる層などが代表的である。本発明に係る重合体は勿論、これらの層中に含有させることもできる。

1平方メートル当り5~500mgを被着することによつてプラスチックフィルムに十分な帯電防止性能を付与することができる。

重合体をプラスチックフィルムに被着せしめるには、上記のように重合体の溶液を用いるほかに重合体をポリビニルアルコール、ゼラチンなどの適当な結合剤中に溶解もしくは分散せしめ、これをプラスチックフィルム上に塗布して設層することもできる。これらの重合体を含有する層中にはさらに必要に応じて他のカチオン性重合体、可塑剤、酸化防止剤、着色剤、マツト剤など、プラスチックフィルムの使用目的に応じて必要とされる種々の添加薬品を含有させることができる。

本発明における被着なる層は、単に重合体を直接プラスチックフィルムの表面に被着するほか、他の層を介してプラスチックフィルムの表面に重合体を被着することをも意味する。すなわち、本発明におけるプラスチックフィルムとは、プラスチックフィルムのみならず、プラスチックフィルムを構成基材とした複合材料、例えば写真感光材

本発明においては、上記のようにプラスチックフィルムの表面に直接または適宜層を介して間接に重合体を被着せしめることによりプラスチックフィルムの帯電防止を行なうことができるが、プラスチックフィルムの使用目的に応じて、重合体を被着せしめた上に、さらに種々の層を設けることもできる。このような層としては、例えば、滑り性質、二酸化亜素粒子などを含むマツト層、アニオン系素材または陽系含有化合物を含む層などが挙げられる。

本発明が適用し得るプラスチックフィルムは、例えば三酢酸セルロースフィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリオレフィンフィルムなどであり、さらにこれらのフィルムを構成基材として他の層を設けた複合材料としてのプラスチックフィルムである。

本発明を適用したプラスチックフィルムは、卓越した帯電防止性能を有し、経時による帯電防止性能の低下がない優れた帯電防止性能を有する。

また、本発明を適用したプラスチックフィルムを支持体とする写真感光材料は、上記のような卓越した帯電防止性能を有するのみならず、写真性能になんらの悪影響も生じない。さらに、写真感光材料の最外層、例えば、保護層、バッキング層などの層中またはその表面に本発明の重合体を含有もしくは被覆せしめた場合には、写真処理液中に偏かに重合体が溶出することによつて、界面活性剤などに起因する写真処理液の起泡を抑制することができる。

なお、本発明において使用する重合体は、ヘロゲンイオンをアニオンとするものが合成法上容易だが、これをさらに他の有機または無機のアニオンに置換することも容易であり、これを用いても同様にプラスチックフィルムに優れた帯電防止性能を付与することができる。特に、弗素で置換されたアルキル基を含むカルボシ酸もしくはスルホン酸などをアニオンとするものは有効であり、またこれらのアニオンを共存させることによつても本発明の目的とする効果を得ることができる。

の重合体（合成例2で製造した重合体）1gをメタノール700ccに溶かし、アセトン500ccを加えて得た溶液(1)を2.0cc/g（2.0g/g）の割合でフィルム(1)の中間層の上に塗布乾燥して帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(2)を得た。フィルム(2)の処理された面の表面比抵抗は実施例1と同条件で $2 \times 10^{10} \Omega$ であつた。これに対しフィルム(3)の表面比抵抗は同条件下で $10^{10} \Omega$ 以上であつた。

#### 実施例3

例示8の重合体（合成例3で製造した重合体）0.5gとレゾルシンノール50gをメタノール1000ccに溶かし得た溶液(1)を1.5cc/g（0.5g/g）の割合でポリエチレンテフタレートフィルム(1)の一方の面に塗布乾燥し、帯電防止されたポリエチレンテフタレートフィルム(2)を得た。フィルム(2)の処理された面の表面比抵抗は実施例1と同条件下で $3 \times 10^{10} \Omega$ であつた。これに対しフィルム(3)の表面比抵抗は同条件下で $10^{10} \Omega$ 以上であつた。

次に本発明を実施例によつてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

例示(1)の重合体（合成例1で製造した重合体）0.5gをメタノール450ccに溶かし、アセトン350ccを加えて得た溶液(A)を2.5cc/g（200mg/g）の割合で三酢酸セルロースフィルム(1)の一方の面に塗布乾燥し、帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(2)を得た。フィルム(1)の表面比抵抗は250、50ohmにおいて $10^{10} \Omega$ 以上であつた。これに対しフィルム(2)の処理された面の表面比抵抗は同条件下で $4 \times 10^{10} \Omega$ であつた。

#### 実施例2

二酢酸セルロース2gをアセトン600ccに溶かし、メタノール400ccを加え、これに粒径0.1~1μの二酸化珪素粒子1gを分散して得た液(B)を、2.0cc/gの割合で三酢酸セルロースフィルム(1)の一方の面に塗布乾燥し、中間層を有する三酢酸セルロースフィルム(2)を得た。次いで例示(4)

#### 実施例4

アセトン400ccとメタノール600ccの混合液に粒径0.1~1μの二酸化珪素粒子0.1gを分散して得た液(B)を実施例1における帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(1)の処理された面の上に塗布乾燥して、表面を珪素化し帯電防止のない帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(2)を得た。このフィルムの帯電防止性能は(1)と同様であつた。

#### 実施例5

実施例2における溶液(B)にステアрил燐酸エステルトリエチルアミン塩0.1gを加えて得た溶液(B')を実施例2における溶液(B)の代りに中間層を有する三酢酸セルロースフィルム(1)の中間層の上に塗布乾燥して滑り性の適切な帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(2)を得た。このフィルムの帯電防止性能は(1)と同様であつた。

#### 実施例6

実施例1、2、3、4および5における帯電防止されたフィルム(2)、(3)、(4)、(5)、および(6)の帯

電防止処理を行なわない面、フィルム(I)および(V)の一方の面、ならびにフィルム(II)の中間層を有しない面にそれぞれ常法に従つて下引処理を施したのち高感度ヘロゲン化銀写真乳剤を塗布し乾燥して写真感光材料を製造した。

これらの写真感光材料を250、500R Hで24時間調湿し、同一空調条件下で露光洗剤を塩化ビニル製丸棒で摩擦後、通常の現像処理を行ないスタチツクマークの発生状況を観察した。

その結果、帯電防止処理を施さないフィルム(I)および(V)を基材とした写真感光材料には、いずれもスタチツクマークの発生が極めて多く認められたのに対し、帯電防止処理を施したフィルム(II)および(III)、(IV)および(VI)を基材とした写真感光材料にはいずれもスタチツクマークの発生は認められなかつた。また、それぞれの感光材料の写真特性はいずれも同一であり、帯電防止処理に用いた重合体の写真性能に及ぼす悪影響は認められなかつた。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 鈴木清司

#### 居 所 変 更 届

昭和49年 8月 1日

特許庁長官 斉藤英雄 殿

#### 1. 事件の表示

昭和49年特許願第103242号

#### 2. 発明の名称

プラスチックフィルムの帯電防止法

#### 3. 居所を変更した者

事件との関係 代理人

旧居所 チニウオウク ニホンシムロマチ  
東京都中央区日本橋茅町3丁目1番地10

小西六写真工業株式会社内

新居所 ヒノシマチ  
東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社内

氏 名 スズキ 清 司

#### 4. 代理人

居 所 東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社内

氏 名 鈴木 清 司



#### 4. 前記以外の発明者

居所 ヒノシマチ  
東京都日野市さくら町1番地  
小西六写真工業株式会社内

氏 名 ナガヤス コウイチ

居所 同 所

氏 名 キムラ マサユキ

居所 同 所

氏 名 ナカタ タカフミ

居所 同 所

氏 名 ヤマモト マサユキ